

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-392956

出 願 人  
Applicant(s):

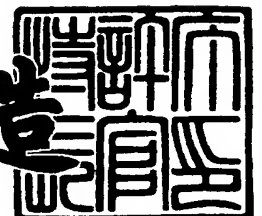
富士写真フイルム株式会社

JC760 U.S. PTO  
10/025972  
12/26/01

2001年 9月28日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3089451

【書類名】 特許願

【整理番号】 P25776J

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 G01N 21/27

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 納谷 昌之

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100073184

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳田 征史

【選任した代理人】

【識別番号】 100090468

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐久間 剛

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008969

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9814441

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 全反射減衰を利用したセンサー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 誘電体ブロックと、

この誘電体ブロックの一面に形成されて、試料に接触させられる薄膜層と、  
光ビームを発生させる光源と、

前記光ビームを前記誘電体ブロックに対して、該誘電体ブロックと前記薄膜層との界面で全反射条件が得られるように種々の角度で入射させる光学系と、

前記界面で全反射した光ビームの強度を測定して、全反射減衰の状態を検知する光検出手段とを備えてなる全反射減衰を利用したセンサーにおいて、

前記光源として、スーパーluminescentダイオードを用いたことを特徴とする全反射減衰を利用したセンサー。

【請求項 2】 誘電体ブロックと、

この誘電体ブロックの一面に形成されて、試料に接触させられる金属膜と、  
光ビームを発生させる光源と、

前記光ビームを前記誘電体ブロックに対して、該誘電体ブロックと前記金属膜との界面で全反射条件が得られるように種々の角度で入射させる光学系と、

前記界面で全反射した光ビームの強度を測定して、表面プラズモン共鳴に伴う全反射減衰の状態を検知する光検出手段とを備えてなる全反射減衰を利用したセンサーにおいて、

前記光源として、スーパーluminescentダイオードを用いたことを特徴とする全反射減衰を利用したセンサー。

【請求項 3】 誘電体ブロックと、

この誘電体ブロックの一面に形成されたクラッド層と、

このクラッド層の上に形成されて、試料に接触させられる光導波層と、  
光ビームを発生させる光源と、

前記光ビームを前記誘電体ブロックに対して、該誘電体ブロックと前記クラッド層との界面で全反射条件が得られるように種々の角度で入射させる光学系と、

前記界面で全反射した光ビームの強度を測定して、前記光導波層での導波モー

ドの励起に伴う全反射減衰の状態を検知する光検出手段とを備えてなる全反射減衰を利用したセンサーにおいて、

前記光源として、スーパーluminescentダイオードを用いたことを特徴とする全反射減衰を利用したセンサー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、表面プラズモンの発生を利用して試料中の物質を定量分析する表面プラズモンセンサー等の、全反射減衰を利用したセンサーに関し、特に詳細には、全反射減衰によって測定光に生じる暗線を光検出手段を用いて検出する全反射減衰を利用したセンサーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

金属中においては、自由電子が集団的に振動して、プラズマ波と呼ばれる粗密波が生じる。そして、金属表面に生じるこの粗密波を量子化したものは、表面プラズモンと呼ばれている。

【0003】

従来より、この表面プラズモンが光波によって励起される現象を利用して、試料中の物質を定量分析する表面プラズモンセンサーが種々提案されている。そして、それらの中で特に良く知られているものとして、Kretschmann配置と称される系を用いるものが挙げられる（例えば特開平6-167443号参照）。

【0004】

上記の系を用いる表面プラズモンセンサーは基本的に、例えばプリズム状に形成された誘電体ブロックと、この誘電体ブロックの一面に形成されて試料に接触させられる金属膜と、光ビームを発生させる光源と、上記光ビームを誘電体ブロックに対して、該誘電体ブロックと金属膜との界面で全反射条件が得られ、かつ表面プラズモン共鳴による全反射減衰が生じ得るように種々の角度で入射させる光学系と、上記界面で全反射した光ビームの強度を測定して表面プラズモン共鳴の状態、つまり全反射減衰の状態を検出する光検出手段とを備えてなるものであ

る。

#### 【0005】

なお上述のように種々の入射角を得るためには、比較的細い光ビームを入射角を変えて上記界面に入射させてもよいし、あるいは光ビームに種々の角度で入射する成分が含まれるように、比較的太い光ビームを上記界面に収束光状態あるいは発散光状態で入射させてもよい。前者の場合は、入射した光ビームの入射角の変化にしたがって反射角が変化する光ビームを、上記反射角の変化に同期して移動する小さな光検出器によって検出したり、反射角の変化方向に沿って延びるエリアセンサによって検出することができる。一方後者の場合は、種々の反射角で反射した各光ビームを全て受光できる方向に延びるエリアセンサによって検出することができる。

#### 【0006】

上記構成の表面プラズモンセンサーにおいて、光ビームを金属膜に対して全反射角以上の特定入射角  $\theta_{SP}$  で入射させると、該金属膜に接している試料中に電界分布をもつエバネッセント波が生じ、このエバネッセント波によって金属膜と試料との界面に表面プラズモンが励起される。エバネッセント光の波数ベクトルが表面プラズモンの波数と等しくて波数整合が成立しているとき、両者は共鳴状態となり、光のエネルギーが表面プラズモンに移行するので、誘電体ブロックと金属膜との界面で全反射した光の強度が鋭く低下する。この光強度の低下は、一般に上記光検出手段により暗線として検出される。

#### 【0007】

なお上記の共鳴は、入射ビームが p 偏光のときにだけ生じる。したがって、光ビームが p 偏光で入射するように予め設定しておく必要がある。

#### 【0008】

この全反射減衰 (ATR) が生じる入射角  $\theta_{SP}$  から表面プラズモンの波数が分かると、試料の誘電率が求められる。すなわち表面プラズモンの波数を  $K_{SP}$ 、表面プラズモンの角周波数を  $\omega$ 、 $c$  を真空中の光速、 $\epsilon_m$  と  $\epsilon_S$  をそれぞれ金属、試料の誘電率とすると、以下の関係がある。

#### 【0009】

【数 1】

$$K_{SP}(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m(\omega) \epsilon_s}{\epsilon_m(\omega) + \epsilon_s}}$$

試料の誘電率  $\epsilon_s$  が分かれば、所定の較正曲線等に基づいて試料中の特定物質の濃度が分かるので、結局、上記反射光強度が低下する入射角  $\theta_{SP}$  を知ることにより、試料の誘電率つまりは屈折率に関連する特性を求めることができる。

【0010】

また、全反射減衰 (ATR) を利用する類似のセンサーとして、例えば「分光研究」第 47 巻 第 1 号 (1998) の第 21～23 頁および第 26～27 頁に記載がある漏洩モードセンサーも知られている。この漏洩モードセンサーは基本的に、例えばプリズム状に形成された誘電体ブロックと、この誘電体ブロックの一面に形成されたクラッド層と、このクラッド層の上に形成されて、試料に接触させられる光導波層と、光ビームを発生させる光源と、上記光ビームを上記誘電体ブロックに対して、該誘電体ブロックとクラッド層との界面で全反射条件が得られ、かつ光導波層での導波モードの励起による全反射減衰が生じ得るように種々の角度で入射させる光学系と、上記界面で全反射した光ビームの強度を測定して導波モードの励起状態、つまり全反射減衰状態を検出する光検出手段とを備えてなるものである。

【0011】

上記構成の漏洩モードセンサーにおいて、光ビームを誘電体ブロックを通してクラッド層に対して全反射角以上の入射角で入射させると、このクラッド層を透過した後に光導波層においては、ある特定の波数を有する特定入射角の光のみが導波モードで伝搬するようになる。こうして導波モードが励起されると、入射光のほとんどが光導波層に取り込まれるので、上記界面で全反射する光の強度が鋭く低下する全反射減衰が生じる。そして導波光の波数は光導波層の上の試料の屈折率に依存するので、全反射減衰が生じる上記特定入射角を知ることによって、試料の屈折率や、それに関連する試料の特性を分析することができる。

【0012】

## 【発明が解決しようとする課題】

以上説明したタイプの従来の表面プラズモンセンサーや漏洩モードセンサーにおいては、光源として一般にレーザが用いられてきた。特に単一モードのレーザを用いると、全反射減衰のカーブが鋭くなり、感度の高い測定が可能になる。しかしながら、レーザの発振波長は外界の影響等を受けやすく容易に変動し、それにより測定において高い精度が得難いという問題があった。つまり、レーザの発振波長が変動すると、それが表面プラズモンの発生条件（もしくは導波モードの励起条件）に影響して検出信号（誘電体ブロックと薄膜層との界面で全反射した光の強度検出信号）にノイズを発生させ、それが測定精度の低下につながっていた。

## 【0 0 1 3】

そこで、この問題を避けるためにスペクトル線幅が広く、波長変動の影響が無い発光ダイオード（LED）を光源として用いた装置が提案されている。しかしながら、スペクトル線幅が広すぎてSPRの感度が悪いという問題があるほか、LEDは発光面積が大きいためATRの角度分解能が悪く、偏光が直線偏光でないので偏光板の使用が必要となりそれによって測定光のパワーが低下するなどの欠点を有している。

## 【0 0 1 4】

本発明は上記の事情に鑑みて、測定精度の高い、全反射減衰を利用したセンサーを提供することを目的とする。

## 【0 0 1 5】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の全反射減衰を利用したセンサーは、

誘電体ブロックと、

この誘電体ブロックの一面に形成されて、試料に接触させられる薄膜層と、

光ビームを発生させる光源と、

前記光ビームを前記誘電体ブロックに対して、該誘電体ブロックと前記薄膜層との界面で全反射条件が得られるように種々の角度で入射させる光学系と、

前記界面で全反射した光ビームの強度を測定して、全反射減衰の状態を検知す

る光検出手段とを備えてなる全反射減衰を利用したセンサーにおいて、

前記光源として、スーパーluminescentダイオードを用いたことを特徴とするものである。

【 0 0 1 6 】

本発明による別の全反射減衰を利用したセンサーは、特に前述の表面プラズモンセンサーとして構成されたものであり、

誘電体ブロックと、

この誘電体ブロックの一面に形成されて、試料に接触させられる金属膜と、

光ビームを発生させる光源と、

前記光ビームを前記誘電体ブロックに対して、該誘電体ブロックと前記金属膜との界面で全反射条件が得られるように種々の角度で入射させる光学系と、

前記界面で全反射した光ビームの強度を測定して、表面プラズモン共鳴に伴う全反射減衰の状態を検知する光検出手段とを備えてなる全反射減衰を利用したセンサーにおいて、

前記光源として、スーパーluminescentダイオードを用いたことを特徴とするものである。

【 0 0 1 7 】

また、本発明によるさらに別の全反射減衰を利用したセンサーは、特に前述の漏洩モードセンサーとして構成されたものであり、

誘電体ブロックと、

この誘電体ブロックの一面に形成されたクラッド層と、

このクラッド層の上に形成されて、試料に接触させられる光導波層と、

光ビームを発生させる光源と、

前記光ビームを前記誘電体ブロックに対して、該誘電体ブロックと前記クラッド層との界面で全反射条件が得られるように種々の角度で入射させる光学系と、

前記界面で全反射した光ビームの強度を測定して、前記光導波層での導波モードの励起に伴う全反射減衰の状態を検知する光検出手段とを備えてなる全反射減衰を利用したセンサーにおいて、

前記光源として、スーパーluminescentダイオードを用いたことを特徴とす



るものである。

【0018】

なお、上記各全反射減衰を利用したセンサーにおいては、光検出手段として、エリアセンサ、ラインセンサ等を用いることができ、より具体的には、2分割フォトダイオード、フォトダイオードアレイ等を好適に用いることができる。

【0019】

【発明の効果】

本発明の全反射減衰を利用したセンサーは、光ビームを発生する光源としてスーパーミネッセントダイオード（SLD）を用いており、このSLDは、半導体レーザと同様に点発光光源であるため、ATR測定において角度高分解能が得られ、かつ、半導体レーザを用いた際の測定精度低下の原因になっていた発振波長変動（モードホップ）が生じないため、発振波長変動による測定信号に発生するノイズを防止することができ、試料分析に関して高い測定精度が実現される。また、発光ダイオード（LED）と比較するとスペクトル線幅が狭く、LEDを光源として使用した装置と比較すると高感度となり、また、直線偏光であるため、LEDの場合には必要であった偏光板等を使用する必要もないため、パワーロスが生じず、感度を向上させることができる。さらに、半導体レーザを光源として用いた場合、光ビームはコヒーレント光であり、そのために生じるコヒーレントノイズによるS/Nの低下が問題となる場合があるが、SLDから発せられる光ビームはインコヒーレント光であるため干渉ノイズがでにくいため、S/Nの向上を図ることができる。

【0020】

すなわち、本発明の全反射減衰を利用したセンサーにおいて、光源としてSLDを用いたことにより、LEDもしくは半導体レーザを光源として用いた場合と比較して、十分に高い測定精度が実現される。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明の第1の実施形態の全反射減衰を利用したセンサーは、表面プラズモン共鳴を利用した表

面プラズモンセンサーであり、図 1 は、その入射光学系およびセンサー部の平面形状を示すものであり、図 2 はその表面プラズモン検出部の側面形状を示すものである。

## 【 0 0 2 2 】

図示されるようにこの表面プラズモンセンサーは、誘電体であるガラスから形成されて、図 2 の紙面に垂直な方向（図 1 中では上下方向）に長軸が延びる三角柱形のプリズム 1（誘電体ブロックの一形態）と、このプリズム 1 の一面に形成されて、試料 2 に接触させられる例えば金、銀等からなる金属膜 3 と、1 本の光ビーム 13 を発生させるスーパーluminescentダイオードからなる光源 14（以下、SLD 14 という）と、上記光ビーム 13 をプリズム 1 に通し、該プリズム 1 と金属膜 3 との界面 1 b に対して、種々の入射角が得られるように入射させる光学系 15 と、上記界面 1 b で全反射した光ビーム 13 の光量を検出する第 1 の光検出手段 6 および第 2 の光検出手段 7 と、これらの光検出手段 6、7 に接続された比較器 8 とを備えている。

## 【 0 0 2 3 】

入射光学系 15 は、SLD 14 から発散光状態で出射した光ビーム 13 を平行光化するコリメーターレンズ 15 a と、該平行光化された光ビーム 13 を上記界面 1 b 上で収束させる集光レンズ 15 b とから構成されている。

## 【 0 0 2 4 】

光ビーム 13 は、集光レンズ 15 b により上述のように集光されるので、図 2 中に最小入射角  $\theta_1$  と最大入射角  $\theta_2$  とを例示するように、界面 1 b に対して種々の入射角  $\theta$  で入射する成分を含むことになる。なおこの入射角  $\theta$  は、全反射角以上の角度とされる。そこで、光ビーム 13 は界面 1 b で全反射し、この反射した光ビーム 13 には、種々の反射角で反射する成分が含まれることになる。なお、上記光学系 15 は、光ビーム 13 を界面 1 b にデフォーカス状態で入射させるように構成されてもよい。そのようにすれば、表面プラズモン共鳴の状態検出（例えば前記暗線の位置測定）の誤差が平均化されて、測定精度が高められる。

## 【 0 0 2 5 】

なお光ビーム 13 は、界面 1 b に対して p 偏光で入射させる。そのようにするた

めには、予め SLD14 をその偏光方向が所定方向となるように配設すればよい。  
その他、波長板で光ビーム13の偏光の向きを制御してもよい。

## 【 0 0 2 6 】

一方、第1の光検出手段6および第2の光検出手段7は、一例として2分割フォトダイオードからなる。第1の光検出手段6は上記界面1bで全反射した光ビーム13のうち、第1の反射角範囲（比較的低角度の範囲）にある成分の光量を検出するように配され、第2の光検出手段7は上記界面1bで全反射した光ビーム13のうち、第2の反射角範囲（比較的高角度の範囲）にある成分の光量を検出するように配されている。

## 【 0 0 2 7 】

上述のように、本実施形態においては光ビーム13を発生する光源としてスーパーミネッセントダイオード（SLD）14を用いており、このSLD14は、半導体レーザと同様の点発光光源であるため、ATR測定において角度高分解能が得られ、かつ、半導体レーザを用いた際の測定精度低下の原因になっていた発振波長変動（モードホップ）が生じないため、発振波長変動による測定信号に発生するノイズを防止することができる。また、発光ダイオード（LED）と比較するとスペクトル線幅が狭く、LEDを光源として使用した装置と比較すると高感度となり、また、直線偏光であるため、LEDの場合には必要であった偏光板等を使用する必要もないため、パワーロスが生じず、感度を向上させることができる。さらに、半導体レーザを光源として用いた場合、光ビームはコヒーレント光であり、そのために生じるコヒーレントノイズによるS/Nの低下が問題となる場合があるが、SLDから発せられる光ビームはインコヒーレント光であるため干渉ノイズがでにくいため、S/Nの向上を図ることができる。

## 【 0 0 2 8 】

以下、上記構成の表面プラズモンセンサーによる試料分析について説明する。  
分析対象の試料2は金属膜3に接触する状態に保持される。そして上述のように集光された光ビーム13が、金属膜3に向けて照射される。この金属膜3とプリズム1との界面1bで全反射した光ビーム13は、第1の光検出手段6および第2の光検出手段7によって検出される。

## 【0029】

このとき第1の光検出手段6が出力する光量検出信号S1と、第2の光検出手段7が出力する光量検出信号S2は比較器8に入力され、比較器8はそれら両信号S1、S2の差分を示す差分信号Sを出力する。

## 【0030】

ここで、界面1bにある特定の入射角 $\theta_{SP}$ で入射した光は、金属膜3と試料2との界面に表面プラズモンを励起させるので、この光については反射光強度Iが鋭く低下する。つまり、全反射した光ビーム13の強度Iと入射角 $\theta$ との関係は概ね図3の(A)、(B)にそれぞれ曲線a、bで示すようなものとなる。この全反射減衰(ATR)入射角 $\theta_{SP}$ や、反射光強度Iと入射角 $\theta$ との関係曲線が分かれば、試料2中の特定物質を定量分析することができる。以下、その理由を詳しく説明する。

## 【0031】

上記第1の反射角範囲と第2の反射角範囲とが例えば連続していて、それら両範囲の境界の反射角が $\theta_M$ であるとする、入射角 $\theta_M$ よりも入射角が小さい範囲、大きい範囲の光が各々光検出手段6、7の一方、他方によって検出される。

## 【0032】

一例として、 $\theta_M$ よりも入射角が小さい範囲の光が第1の光検出手段6によって検出され、 $\theta_M$ よりも入射角が大きい範囲の光ビームが第2の光検出手段7によって検出されるものとする、第1の光検出手段6は図3の(A)、(B)でそれぞれ斜線を付した範囲の光を検出することになり、その検出光量は(A)の場合よりも(B)の場合の方が大きくなる。反対に、第2の光検出手段7による検出光量は(A)の場合よりも(B)の場合の方が小さくなる。このように、第1の光検出手段6の検出光量と第2の光検出手段7の検出光量は、入射角 $\theta$ と反射光強度Iとの関係に応じた特有の差異を生じることになる。

## 【0033】

したがって、予め求めてある各試料毎の検量線等を参照すれば、第1の光検出手段6が出力する光量検出信号S1と、第2の光検出手段7が出力する光量検出

信号 S 2 との差を示す比較器 8 の出力、すなわち差分信号 S に基づいて、分析試料 2 に関する全反射減衰 (A T R) 入射角  $\theta_{SP}$  や、入射角  $\theta$  と反射光強度 I との関係曲線を推定可能となり、該試料 2 中の物質を定量分析できるようになる。

## 【 0 0 3 4 】

なお以上は、第 1 の反射角範囲と第 2 の反射角範囲とが連続している場合について説明したが、それら両範囲が連続していない場合でも、第 1 の光検出手段 6 の検出光量と第 2 の光検出手段 7 の検出光量は、入射角  $\theta$  と反射光強度 I との関係に応じた特有の差異を生じるから、同様にして試料 2 中の物質を定量分析することができる。

## 【 0 0 3 5 】

次に、図 4 を参照して本発明の第 2 の実施形態について説明する。なおこの図 4 において、図 1 中の要素と同等の要素には同番号を付してあり、それらについての説明は特に必要の無い限り省略する。

## 【 0 0 3 6 】

この第 2 実施形態の全反射減衰を利用したセンサーは、第 1 の実施形態と同様表面プラズモン共鳴を利用した表面プラズモンセンサーであり、図 4 はその側面形状を示すものである。

## 【 0 0 3 7 】

この表面プラズモンセンサーは、例えば概略四角錐の一部が切り取られた形状とされた誘電体ブロック 10 と、この誘電体ブロック 10 の一面 (図中の上面) に形成された、例えば金、銀、銅、アルミニウム等からなる金属膜 12 とを有している。

## 【 0 0 3 8 】

誘電体ブロック 10 は例えば透明樹脂等からなり、金属膜 12 が形成された部分の周囲が嵩上げされた形とされ、この嵩上げされた部分 10 a は液体の試料 11 を貯える試料保持部として機能する。なお本例では、金属膜 12 の上にセンシング媒体 30 が固定されるが、このセンシング媒体 30 については後述する。

## 【 0 0 3 9 】

誘電体ブロック 10 は金属膜 12 とともに、使い捨ての測定チップを構成しており

、例えばターンテーブル31に複数設けられたチップ保持孔31aに1個ずつ嵌合固定される。誘電体ブロック10がこのようにターンテーブル31に固定された後、ターンテーブル31が一定角度ずつ間欠的に回動され、所定位置に停止した誘電体ブロック10に対して液体試料11が滴下され、該液体試料11が試料保持部10a内に保持される。その後さらにターンテーブル31が一定角度回動されると、誘電体ブロック10がこの図1に示した測定位置に送られ、そこで停止する。

## 【0040】

本実施形態の表面プラズモンセンサーは、上記誘電体ブロック10に加えてさらに、1本の光ビーム13を発生させるスーパーluminescentダイオードからなる光源14（以下、SLD14という）と、上記光ビーム13を誘電体ブロック10に通し、該誘電体ブロック10と金属膜12との界面10bに対して、種々の入射角が得られるように入射させる光学系15と、上記界面10bで全反射した光ビーム13を平行光化するコリメーターレンズ16と、この平行光化された光ビーム13を検出する光検出手段17と、コリメーターレンズ16と光検出手段17との間に配された光ビーム13を拡散させる拡散板27と、光検出手段17に接続された差動アンプアレイ18と、ドライバ19と、コンピュータシステム等からなる信号処理部20と、この信号処理部20に接続された表示手段21とを備えている。

## 【0041】

図4に示す通り、SLD14から発散光状態で出射した光ビーム13は、光学系15の作用により、誘電体ブロック10と金属膜12との界面10b上で収束する。したがって光ビーム13は、界面10bに対して種々の入射角 $\theta$ で入射する成分を含むことになる。なおこの入射角 $\theta$ は、全反射角以上の角度とされる。そこで、光ビーム13は界面10bで全反射し、この反射した光ビーム13には、種々の反射角で反射する成分が含まれることになる。

## 【0042】

界面10bで全反射した後、コリメーターレンズ16によって平行光化された光ビーム13は、光検出手段17により検出される。本例における光検出手段17は、複数のフォトダイオード17a、17b、17c……が1列に並設されてなるフォトダイオードアレイであり、図4の図示面内において、平行光化された光ビーム13の進行

方向に対してフォトダイオード並設方向がほぼ直角となる向きに配設されている。したがって、上記界面10bにおいて種々の反射角で全反射した光ビーム13の各成分を、それぞれ異なるフォトダイオード17a、17b、17c……が受光することになる。

## 【0043】

図5は、この表面プラズモンセンサーの電氣的構成を示すブロック図である。図示の通り上記ドライバ19は、差動アンプアレイ18の各差動アンプ18a、18b、18c……の出力をサンプルホールドするサンプルホールド回路22a、22b、22c……、これらのサンプルホールド回路22a、22b、22c……の各出力が入力されるマルチプレクサ23、このマルチプレクサ23の出力をデジタル化して信号処理部20に入力するA/D変換器24、マルチプレクサ23とサンプルホールド回路22a、22b、22c……とを駆動する駆動回路25、および信号処理部20からの指示に基づいて駆動回路25の動作を制御するコントローラ26から構成されている。

## 【0044】

上記フォトダイオード17a、17b、17c……の各出力は、差動アンプアレイ18の各差動アンプ18a、18b、18c……に入力される。この際、互いに隣接する2つのフォトダイオードの出力が、共通の差動アンプに入力される。したがって各差動アンプ18a、18b、18c……の出力は、複数のフォトダイオード17a、17b、17c……が出力する光検出信号を、それらの並設方向に関して微分したものと考えることができる。

## 【0045】

各差動アンプ18a、18b、18c……の出力は、それぞれサンプルホールド回路22a、22b、22c……により所定のタイミングでサンプルホールドされ、マルチプレクサ23に入力される。マルチプレクサ23は、サンプルホールドされた各差動アンプ18a、18b、18c……の出力を、所定の順序に従ってA/D変換器24に入力する。A/D変換器24はこれらの出力をデジタル化して信号処理部20に入力する。

## 【0046】

図6は、界面10bで全反射した光ビーム13の入射角 $\theta$ 毎の光強度と、差動アン

ブ18a、18b、18c……の出力との関係を説明するものである。ここで、光ビーム13の界面10bへの入射角 $\theta$ と上記光強度Iとの関係は、同図(1)のグラフに示すようなものであるとする。

## 【0047】

界面10bにある特定の入射角 $\theta_{SP}$ で入射した光は、金属膜12と試料11との界面に表面プラズモンを励起させるので、この光については反射光強度Iが鋭く低下する。つまり $\theta_{SP}$ が全反射解消角であり、この角度 $\theta_{SP}$ において反射光強度Iは最小値を取る。この反射光強度Iの低下は、図4にDで示すように、反射光中の暗線として観察される。

## 【0048】

また図6の(2)は、フォトダイオード17a、17b、17c……の並設方向を示しており、先に説明した通り、これらのフォトダイオード17a、17b、17c……の並設方向位置は上記入射角 $\theta$ と一義的に対応している。

## 【0049】

そしてフォトダイオード17a、17b、17c……の並設方向位置、つまりは入射角 $\theta$ と、差動アンプ18a、18b、18c……の出力I'（反射光強度Iの微分値）との関係は、同図(3)に示すようなものとなる。

## 【0050】

信号処理部20は、A/D変換器24から入力された微分値I'の値に基づいて、差動アンプ18a、18b、18c……の中から、全反射解消角 $\theta_{SP}$ に対応する微分値I' = 0に最も近い出力が得られているもの（図6の例では差動アンプ18dとなる）を選択し、それが出力する微分値I'に所定の補正処理を施してから、その値を表示手段21に表示させる。なお、場合によっては微分値I' = 0を出力している差動アンプが存在することもあり、そのときは当然その差動アンプが選択される。

## 【0051】

以後、所定時間が経過する毎に上記選択された差動アンプ18dが出力する微分値I'が、所定の補正処理を受けてから表示手段21に表示される。この微分値I'は、測定チップの金属膜12（図1参照）に接している物質の誘電率つまりは屈



折率が変化して、図 6 (1) に示す曲線が左右方向に移動する形で変化すると、それに応じて上下する。したがって、この微分値  $I'$  を時間の経過とともに測定し続けることにより、金属膜 12 に接している物質の屈折率変化、つまりは特性の変化を調べることができる。

## 【 0 0 5 2 】

特に本実施形態では金属膜 12 に、液体試料 11 の中の特定物質と結合するセンシング媒体 30 を固定しており、それらの結合状態に応じてセンシング媒体 30 の屈折率が変化するので、上記微分値  $I'$  を測定し続けることにより、この結合状態の変化の様子を調べることができる。つまりこの場合は、液体試料 11 およびセンシング媒体 30 の双方が、分析対象の試料となる。そのような特定物質とセンシング媒体 30 との組合せとしては、例えば抗原と抗体等が挙げられる。

## 【 0 0 5 3 】

以上の説明から明かなように本実施形態では、光検出手段 17 として複数のフォトダイオード 17 a、17 b、17 c …… が 1 列に並設されてなるフォトダイオードアレイを用いているので、液体試料 11 に応じて図 6 (1) に示す曲線が左右方向に移動する形である程度大きく変化しても、暗線検出が可能である。つまり、このようなアレイ状の光検出手段 17 を用いることにより、測定のダイナミックレンジを大きく確保することができる。

## 【 0 0 5 4 】

なお、複数の差動アンプ 18 a、18 b、18 c …… からなる差動アンプアレイ 18 を用いる代わりに 1 つの差動アンプを設け、フォトダイオード 17 a、17 b、17 c …… の各出力をマルチプレクサで切り替えて、それらのうちの隣接する 2 つの出力をこの 1 つの差動アンプに順次入力するようにしても構わない。

## 【 0 0 5 5 】

なお、液体試料 11 の中の特定物質とセンシング媒体 30 との結合状態の変化の様子を時間経過とともに調べるためには、所定時間が経過する毎の微分値  $I'$  を求めて表示するほか、最初に計測した微分値  $I' (0)$  と所定時間経過時に計測した微分値  $I' (t)$  との差  $\Delta I'$  を求めて表示してもよい。

## 【 0 0 5 6 】

次に、図 7 を参照して本発明の第 3 の実施形態について説明する。なおこの図 7 において、図 1 または図 4 中の要素と同等の要素には同番号を付してあり、それらについての説明は特に必要の無い限り省略する。

## 【 0 0 5 7 】

この第 3 実施形態の全反射減衰を利用したセンサーは、先に説明した漏洩モードセンサーであり、本例でも測定チップ化された誘電体ブロック 10 を用いるように構成されている。この誘電体ブロック 10 の一面（図中の上面）にはクラッド層 40 が形成され、さらにその上には光導波層 41 が形成されている。

## 【 0 0 5 8 】

誘電体ブロック 10 は、例えば合成樹脂や B K 7 等の光学ガラスを用いて形成されている。一方クラッド層 40 は、誘電体ブロック 10 よりも低屈折率の誘電体や、金等の金属を用いて薄膜状に形成されている。また光導波層 41 は、クラッド層 40 よりも高屈折率の誘電体、例えば PMMA を用いてこれも薄膜状に形成されている。クラッド層 40 の膜厚は、例えば金薄膜から形成する場合で 36.5 n m、光導波層 41 の膜厚は、例えば PMMA から形成する場合で 700 n m 程度とされる。

## 【 0 0 5 9 】

上記構成の漏洩モードセンサーにおいて、S L D 14 から出射した光ビーム 13 を誘電体ブロック 10 を通してクラッド層 40 に対して全反射角以上の入射角で入射させると、該光ビーム 13 が誘電体ブロック 10 とクラッド層 40 との界面 10 b で全反射するが、クラッド層 40 を透過して光導波層 41 に特定入射角で入射した特定波数の光は、該光導波層 41 を導波モードで伝搬するようになる。こうして導波モードが励起されると、入射光のほとんどが光導波層 41 に取り込まれるので、上記界面 10 b で全反射する光の強度が鋭く低下する全反射減衰が生じる。

## 【 0 0 6 0 】

光導波層 41 における導波光の波数は、該光導波層 41 の上の試料 11 の屈折率に依存するので、全反射減衰が生じる上記特定入射角を知ることによって、試料 11 の屈折率や、それに関連する試料 11 の特性を分析することができる。そして、上記特定入射角の近傍における反射光強度  $I$  や、差動アンプアレイ 18 の各差動アンプが出力する微分値  $I'$  に基づいて試料 11 の特性を分析することもできる。

【 0 0 6 1 】

上記第 2 および第 3 の実施形態においても光源として第 1 の実施形態と同様に S L D 14 を用いており、試料分析に関して高い測定精度が実現される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 の実施形態による表面プラズモンセンサーの一部を示す平面図

【図 2】

本発明の第 1 の実施形態による表面プラズモンセンサーの一部を示す側面図

【図 3】

表面プラズモンセンサーにおける光ビーム入射角と、光検出手段による検出光強度との概略関係を示すグラフ

【図 4】

本発明の第 2 の実施形態による表面プラズモンセンサーの側面図

【図 5】

上記表面プラズモンセンサーの電氣的構成を示すブロック図

【図 6】

上記表面プラズモンセンサーにおける光ビーム入射角と検出光強度との関係、並びに光ビーム入射角と光強度検出信号の微分値との関係を示す概略図

【図 7】

本発明の第 3 の実施形態による漏洩モードセンサーの側面図

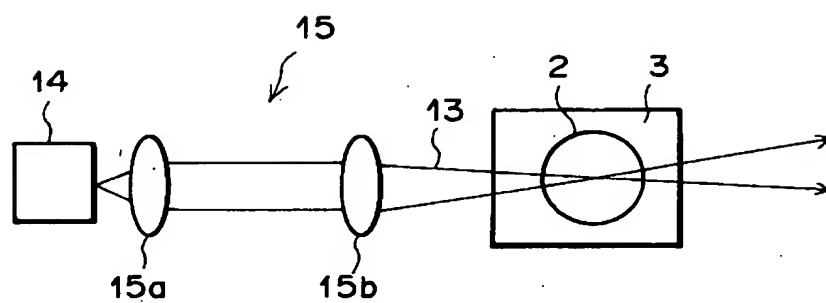
【符号の説明】

- 1      プリズム
- 1 b    プリズムの金属膜との界面
- 2      試料
- 3      金属膜
- 5, 6    光検出手段
- 10     誘電体ブロック
- 10 a   誘電体ブロックの試料保持部
- 10 b   誘電体ブロックと金属膜との界面

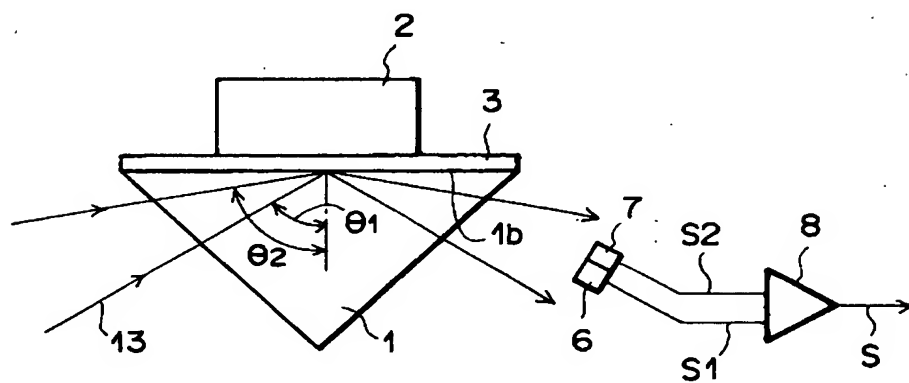
- 11 試料
- 12 金属膜
- 13 光ビーム
- 14 スーパーluminescentダイオード (SLD)
- 15 光学系
- 16 コリメーターレンズ
- 17 光検出手段 (フォトダイオードアレイ)
- 17 a、17 b、17 c …… フォトダイオード
- 18 差動アンプアレイ
- 18 a、18 b、18 c …… 差動アンプ
- 19 ドライバ
- 20 信号処理部
- 21 表示手段
- 22 a、22 b、22 c …… サンプルホールド回路
- 23 マルチプレクサ
- 24 A/D変換器
- 25 駆動回路
- 26 コントローラ
- 30 センシング媒体
- 31 ターンテーブル
- 40 クラッド層
- 41 光導波層

【書類名】 図面

【図 1】

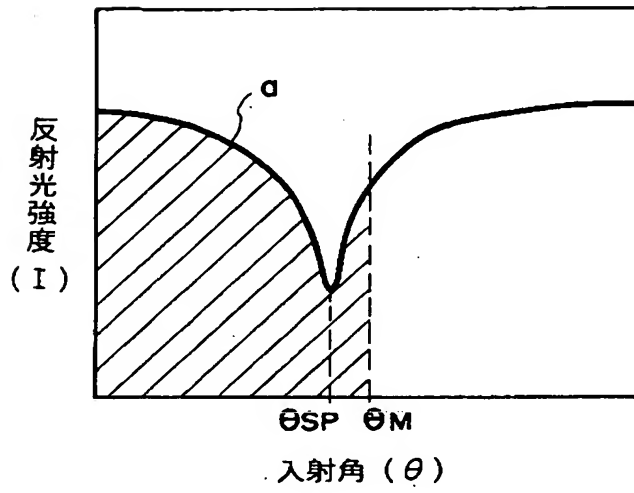


【図 2】

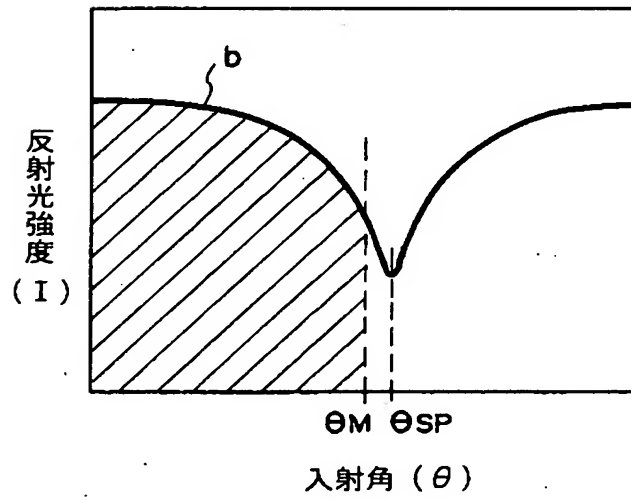


【図 3】

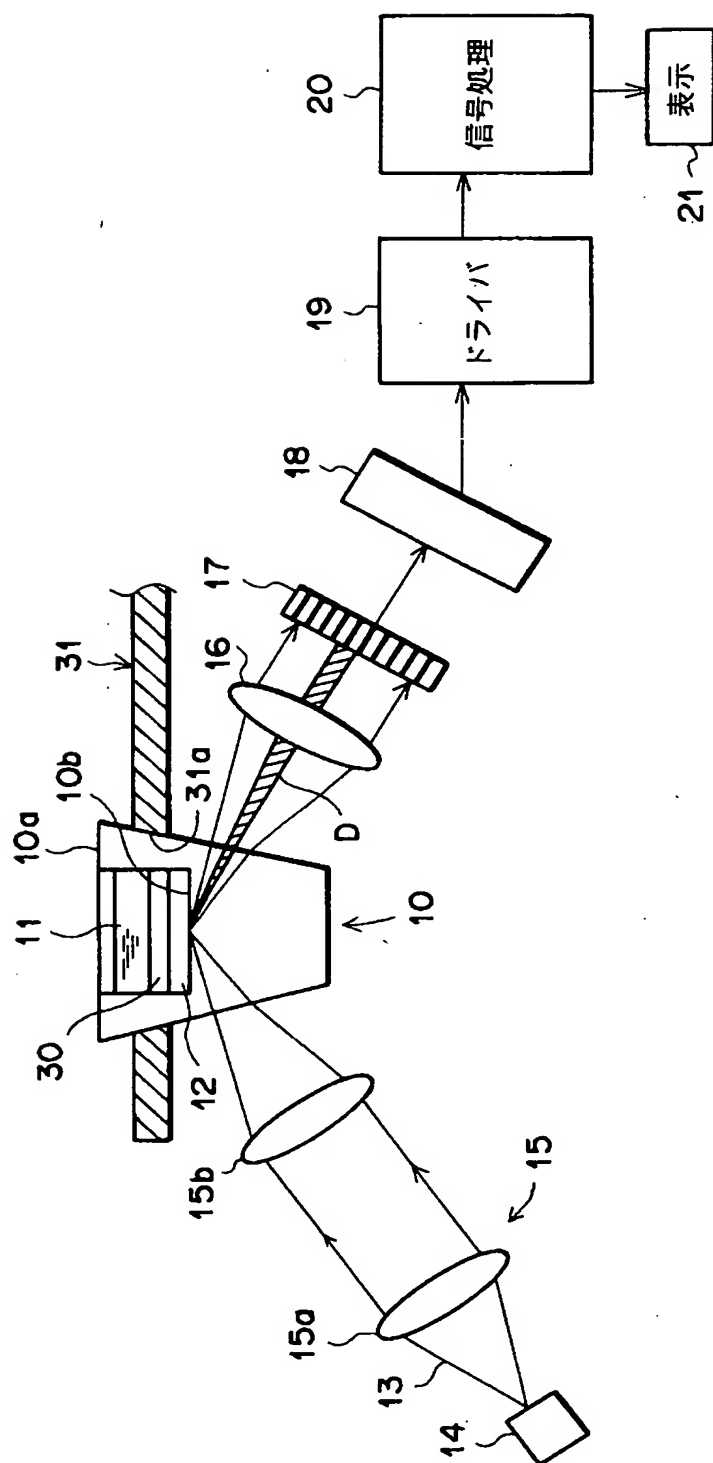
(A)



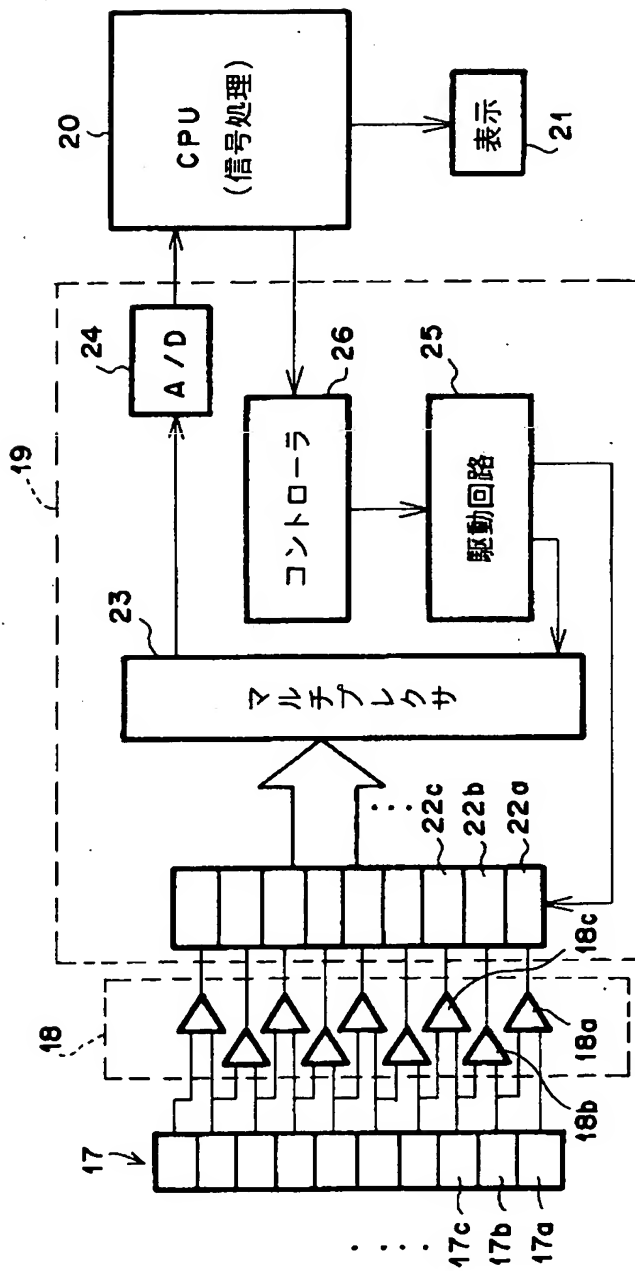
(B)



【圖 4】，

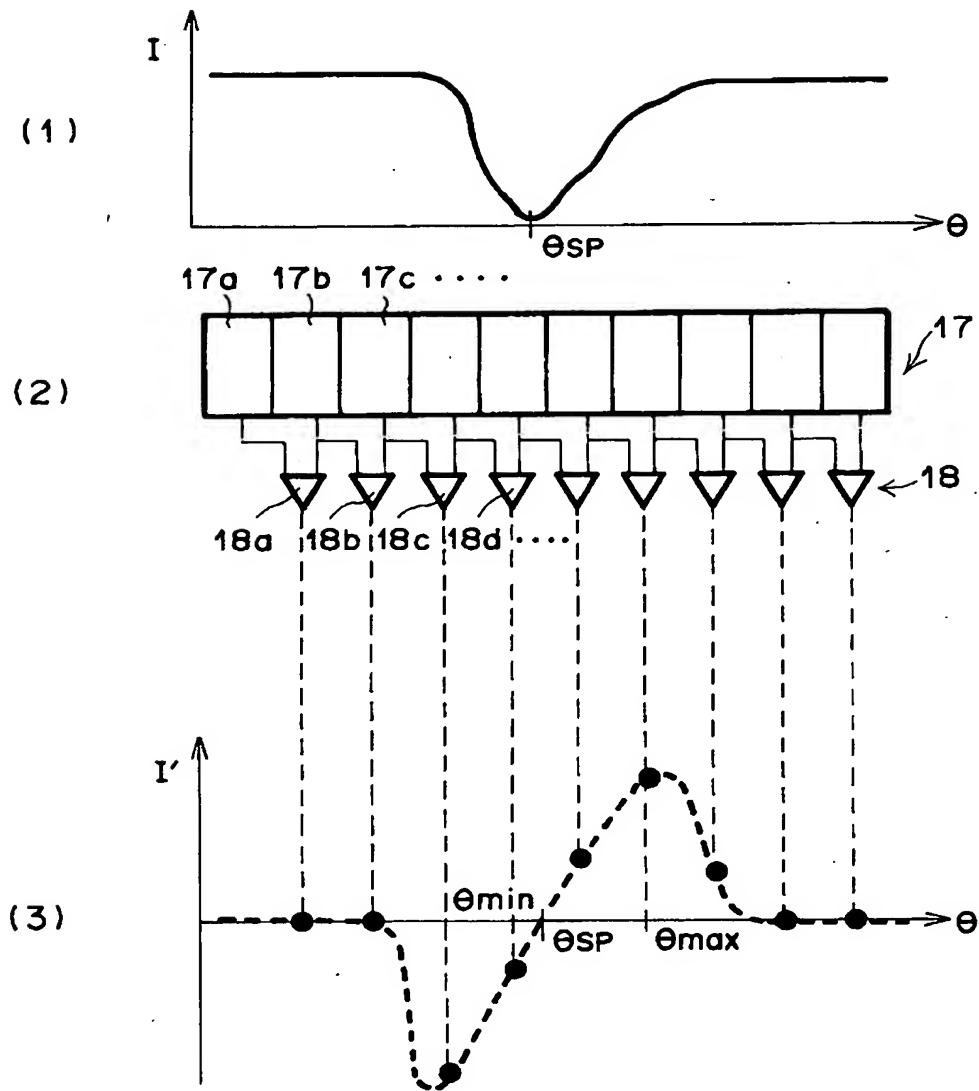


【図 5】

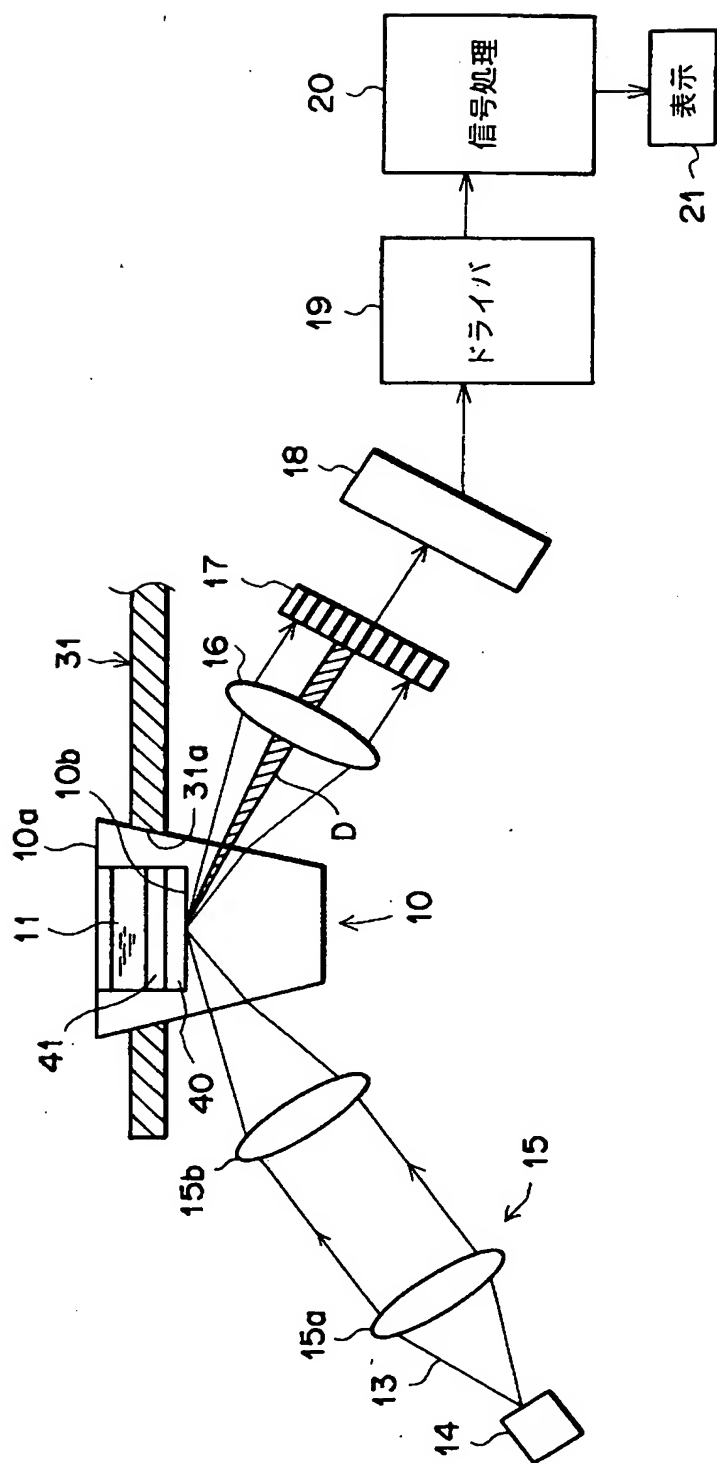




【図6】



【図 7】



【書類名】                    要約書

【要約】

【課題】    表面プラズモンセンサーの測定において精密な測定を行う。

【解決手段】    プリズム 1 と、その一面に形成された金属膜 3 と、光ビーム 13 をプリズム 1 に対して、該プリズム 1 と金属膜 3 との界面 1 b で全反射条件が得られるように種々の角度で入射させる光学系 15 と、上記界面 1 b において全反射した光ビームを検出する光検出手段 6, 7 とを備えた全反射減衰を利用したセンサーにおいて、光ビーム 13 を発生させる光源としてスーパーluminescentダイオード 14 を用いる。

【選択図】                    図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-392956
受付番号	50001671713
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成12年12月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年12月25日
【特許出願人】	
【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼210番地
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100073184
【住所又は居所】	神奈川県横浜市港北区新横浜3-18-20 B ENEX S-1 7階 柳田国際特許事務所
【氏名又は名称】	柳田 征史
【選任した代理人】	
【識別番号】	100090468
【住所又は居所】	神奈川県横浜市港北区新横浜3-18-20 B ENEX S-1 7階 柳田国際特許事務所
【氏名又は名称】	佐久間 剛

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社